



# BREVET D'INVENTION <sup>#5</sup>

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

27 DEC. 2001

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

<b>8 FEV 2001</b> REMISE EN DÉPÔT DATE <b>75 INPI PARIS</b> LIEU N° D'ENREGISTREMENT <b>0101704</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>08 FEV. 2001</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> BREVATOME 3 rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) B 13689.3/EE FD 330			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date ____ / ____ / ____ N° _____ Date ____ / ____ / ____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____ / ____ / ____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCEDE DE DISSOLUTION ET DE DECONTAMINATION.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____ / ____ / ____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____ / ____ / ____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____ / ____ / ____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement public de Caractère Scientifique, Technique et Industriel	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	31-33 rue de la Fédération	
	Code postal et ville	75752	PARIS 15ème
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

<b>8 FEV 2001</b> <small>servé à l'INPI</small> REMISE DES PIÈCES DATE <b>75 INPI PARIS</b> LIEU N° D'ENREGISTREMENT <b>0101704</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DB 540 W / 260899	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		B 13689.3/EE FD 330	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		DES TERMES	
Prénom		Monique	
Cabinet ou Société		BREVATOME 422.5/S002	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		7068 du 12.06.98	
Adresse	Rue	3 rue du Docteur Lancereaux	
	Code postal et ville	75008	PARIS
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.53.83.94.00	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.45.63.83.33	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		spibrev@casynetfr.	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  M. DES TERMES 422-5 S/002		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  	

## PROCÉDE DE DISSOLUTION ET DE DECONTAMINATION

## DESCRIPTION

5    **Domaine technique**

La présente invention se rapporte à un procédé de dissolution de dépôts de ruthénium présents sur une surface, ainsi qu'à un procédé de décontamination de circuits internes d'une usine de retraitement de combustibles nucléaires utilisant ledit procédé de dissolution.

La présente invention concerne donc notamment la décontamination de circuits internes d'usines de retraitement de combustibles nucléaires irradiés. Le procédé de la présente invention permet d'extraire des canalisations et des appareils de telles usines des dépôts composés en partie de ruthénium.

Le ruthénium radioactif, c'est à dire les isotopes  $^{106}\text{Ru}$  et  $^{103}\text{Ru}$ , ou stable fait partie des produits de fission présents dans le combustible nucléaire après irradiation en réacteur. De manière générale pour un combustible irradié à 34 000 mégawatts/jour la teneur en ruthénium est de l'ordre de 0,2% de la masse d'uranium initial.

Lors des étapes de retraitement des combustibles irradiés, la grande majorité de ce ruthénium se retrouve dans les circuits et appareils des usines de retraitement sous diverses formes chimiques. Certaines espèces sont solubles dans le milieu d'attaque du combustible généralement utilisé, c'est à dire l'acide nitrique. Ces espèces sont par exemple les complexes de ruthénium nitrosyle nitro nitraté  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .

D'autres espèces sont particulièrement insolubles dans ce milieu telles que les oxydes de ruthénium  $\text{RuO}_2$  et  $\text{RuO}_2 \cdot x(\text{H}_2\text{O})_{2 < x < 3}$  ou bien encore le ruthénium métallique. La fraction de ruthénium insoluble représente en  
5 général entre 25 et 90% selon le type de combustible.

Selon leur genèse et leur nature chimique, ces espèces insolubles se retrouvent en divers lieux des usines de retraitement tels que dans les circuits de dissolution en tête de procédé, au niveau du premier  
10 cycle d'extraction ou des circuits de concentration et de stockage des produits de fission.

En terme d'assainissement des usines de retraitement, le traitement du ruthénium est important pour deux raisons essentielles :

15 - du fait de son activité spécifique, le ruthénium actif déposé représente une part importante de l'activité résiduelle et l'entraînement de ce ruthénium constitue un moyen privilégié de réduction du débit de dose des installations avant leur démantèlement ;

20 - le ruthénium précipite en entraînant des radioéléments, tels que U ou Pu par exemple. Ces dépôts irradiants recouvrent les parois métalliques et limitent de ce fait l'efficacité des séquences de décapage des parois métalliques qui représentent les  
25 phases ultimes d'assainissement.

L'élimination de ces divers dépôts de ruthénium constitue donc une étape incontournable dans l'assainissement d'une usine de retraitement du combustible irradié.

30

**Etat de la technique antérieure**

La demande de brevet EP-A- 0 247 933 décrit un procédé de décontamination de matériaux solides contaminés par des éléments radioactifs tels que le  
5 ruthénium. Dans ce procédé, la pièce à décontaminer est d'abord mise en contact avec une solution décontaminante de soude à  $8 \text{ mol.l}^{-1}$  et de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  à  $25 \text{ g.l}^{-1}$  puis rincée avec une solution d'acide sulfurique à  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ .

10 Cette méthode est efficace mais elle présente deux inconvénients majeurs :

- elle utilise une solution fortement sodique à environ  $184 \text{ g.l}^{-1}$  de sodium, ce qui engendre un nombre de verres important pour traiter les effluents générés,  
15 et

- elle utilise des sulfates, ce qui est pénalisant en terme d'exutoire et peut poser des problèmes de corrosion en milieu acide sur certaines nuances d'acier tels que les aciers austénitiques.

20 D'autres oxydants en milieu alcalin ont été envisagés tels que le  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  sous forme de  $\text{KMnO}_4$ , mais des phénomènes de précipitation de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  réduit conduisent à piéger une partie du Ru dans des boues radioactives difficiles à traiter.

25 Les procédés d'oxydation en milieu acide présentent l'inconvénient de donner lieu à une forte volatilisation du ruthénium sous forme de tétraoxyde de ruthénium  $\text{RuO}_4$  ce qui aboutit à une contamination aérienne des installations par polymérisation  
30 réductrice sous forme de  $(\text{RuO}_2)_x.(\text{RuO}_4)_y.z\text{H}_2\text{O}$ . Ce phénomène est également rencontré lors du traitement

des effluents contenant du ruthénium par évaporation en milieu nitrique ou de la dissolution des combustibles usagés. En outre, les procédés oxydants en milieu acide présentent l'inconvénient d'être plus délicats en terme  
5 de résistance à la corrosion des installations en acier austénitique présentant un domaine de passivation assez étroit.

Le procédé JP-A-63 243232 présente un procédé de décontamination des pièces contaminées en Ru par mise  
10 en contact avec un flux gazeux d'ozone, formation de  $\text{RuO}_4$  volatil, piégeage du  $\text{RuO}_4$  sur un adsorbant spécifique et réduction du ruthénium piégé sous forme de Ru métal. L'utilisation de l'ozone comme agent oxydant permet de maintenir le ruthénium sous forme  
15 volatile, c'est à dire qu'il n'y a pas de phénomènes de polymérisation sur les parties aériennes métalliques, jusqu'au réacteur de récupération.

Ce procédé ne peut pas être mis en œuvre dans le cas de l'assainissement d'une usine de retraitement  
20 pour plusieurs raisons :

- la décontamination se fait à haute température or, il n'est pas possible de chauffer, sauf investissements lourds, l'ensemble des circuits à décontaminer,

- 25 - ce procédé implique de créer un réacteur de piégeage du ruthénium, ce qui constitue une modification d'installation délicate,

- ce procédé implique une unité de récupération du Ru qu'il faudrait créer de toute pièce pour le projet  
30 d'assainissement.



L'oxydation du ruthénium par l'ozone en phase liquide est par ailleurs utilisée pour la purification et la récupération du ruthénium des catalyseurs et des électrodes.

5        Le document US-A-5 248 496 décrit un moyen de volatilisation du ruthénium sous forme de  $\text{RuO}_4$  par formation successive de ruthénate, perruthénate puis tétraoxyde à pH voisin de 8 à une température comprise entre 80 et 100°C.

10        Le document JP-A-10 273327 décrit un moyen de synthèse de  $\text{RuO}_4$  par réaction d'espèces ruthéniées, Ru métal, trihalide, sulfate, oxyde ou sous forme de complexes solubles, par l'ozone dans l'eau à pH inférieur ou égal à 7 et à une température comprise  
15 idéalement entre 5 et 50°C.

Dans ces deux procédés, le passage par une forme gazeuse permet de purifier le ruthénium en vue de sa réutilisation. Ce sont donc des conditions de volatilisation maximale qui sont recherchées.

20        Cet objectif n'est pas recherché dans le cas de l'assainissement d'usines de retraitement. En effet, dans ces usines, il est nécessaire de solubiliser le ruthénium dans une solution décontaminante avant d'envoyer ladite solution aux exutoires pour une  
25 vitrification.

La présente invention a précisément pour but de fournir un procédé répondant à cet objectif et palliant les inconvénients précités.

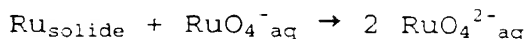
30

**Exposé de l'invention**

Pour atteindre cet objectif, la présente invention fournit un procédé de dissolution de dépôts de ruthénium présents sur une surface comprenant une mise  
 5 en contact de ladite surface avec une solution aqueuse de perruthénate, ladite solution aqueuse ayant un pH supérieur ou égal à 12.

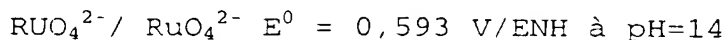
Les dépôts de ruthénium sont par exemple du ruthénium métal ou des oxydes de ruthénium tels que les  
 10 oxydes de ruthénium  $\text{RuO}_2$  et  $\text{RuO}_2 \cdot x(\text{H}_2\text{O})_{2 < x < 3}$ .

La réaction mise en jeu peut s'écrire sous la forme schématique :



15 avec  $\text{Ru}_{\text{solide}}$ , le ruthénium constituant le dépôt à dissoudre,  $\text{RuO}_4^-_{\text{aq}}$ , le perruthénate de la solution aqueuse basique utilisé pour dissoudre les dépôts de ruthénium selon la présente invention, et  $\text{RuO}_4^{2-}_{\text{aq}}$  le ruthénium qui a été dissous dans la solution aqueuse  
 20 sous sa forme ruthénate.

Le perruthénate est l'oxydant du couple perruthénate/ruthénate :



25 Dans le procédé de la présente invention, ce couple redox présente les avantages suivants :

- son potentiel d'oxydation est assez élevé pour oxyder les dépôts de ruthénium visés dans le procédé de la présente invention,
- 30 - il est soluble sous sa forme oxydée et sous sa forme réduite, ceci évite les phénomènes de

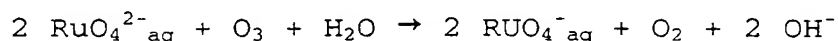
précipitation tels que ceux rencontrés dans l'art antérieur avec le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ .

Selon un mode particulier de réalisation de la présente invention, le perruthénate peut être régénéré  
5 in situ par injection, dans la solution aqueuse en contact avec ladite surface, d'un agent de régénération gazeux.

L'agent de régénération gazeux peut être par exemple de l'ozone, un mélange d'air et d'ozone,  
10 d'azote et d'ozone ou d'oxygène et d'ozone.

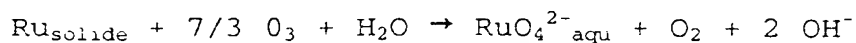
L'ozone peut être produit à partir d'un générateur à décharge dans lequel on fait circuler soit de l'air industriel, soit de l'azote et de l'oxygène pur.

La réaction chimique de régénération des perruthénates à partir des ruthénates par l'ozone peut  
15 être écrite comme suit :



Dans le procédé de la présente invention,  
20 lorsqu'il est présent, l'ozone joue un double rôle d'agent de régénération des perruthénates et d'oxydation directe du dépôt.

En effet, du fait de son potentiel redox élevé en milieu basique, 1,246 V/ENH à 25°C et pH = 14, il oxyde  
25 la majorité des espèces inorganiques. Ainsi, en solution, il oxyde les espèces ruthéniées formant les dépôts de ruthénium directement selon la réaction :



30 Le procédé de la présente invention peut donc permettre une régénération continue des perruthénates à

partir des ruthénates formés par la dissolution des dépôts de ruthénium, et éventuellement le passage en solution d'une partie de l'ozone qui peut agir directement sur les dépôts de ruthénium.

5 L'agent de régénération peut être injecté dans la solution de dissolution des dépôts de ruthénium à partir de n'importe quel point d'injection déjà existant dans une installation de retraitement de combustibles irradiés, tel qu'un air-lift tel qu'un  
10 air-lift de transfert et/ou de brassage, une canne ou rampe de bullage, etc.... Idéalement, selon l'invention, la solubilisation la plus complète de cet agent, par exemple de l'ozone, en phase aqueuse sera recherchée.

L'injection de l'agent de régénération gazeux,  
15 selon le procédé de la présente invention, permet avantageusement un renouvellement continu de l'interface liquide/solide entre la solution basique de dissolution des dépôts de ruthénium et la surface à traiter, favorisant les réactions de dissolution des  
20 espèces insolubles, c'est à dire desdits dépôts.

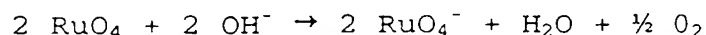
Selon l'invention, la mise en contact est de préférence effectuée pendant une durée suffisante pour dissoudre la totalité des dépôts de ruthénium. Cette durée est donc notamment fonction de la concentration  
25 en perruthénate de la solution aqueuse basique utilisée, et de la quantité de dépôt de ruthénium à dissoudre. L'homme du métier saura adapter cette durée en fonction de ces paramètres et des exigences industrielles telles que le temps imparti pour une  
30 telle opération.

Pour la mise en contact, selon un mode de mise en oeuvre de la présente invention, la solution aqueuse peut être avantageusement mise en circulation au contact de la surface comportant le dépôt de ruthénium à dissoudre afin de faciliter les échanges entre la solution et les dépôts à dissoudre. Par exemple lorsqu'il s'agit de la surface interne d'un conduit, la solution peut être mise en circulation à l'intérieur du conduit.

10 Lorsque les réactions de l'ozone avec le ruthénate ou les contaminants produisent de l'oxygène, celui-ci peut être directement évacué dans des circuits d'évents existant par exemple dans les installations de retraitement des combustibles.

15 Selon l'invention, la solution aqueuse est une solution aqueuse basique contenant un sel de ruthénium à la valence VII, le perruthénate  $\text{RuO}_4^-$ . Selon l'invention, cette solution aqueuse peut avoir une concentration C en  $\text{mol.l}^{-1}$  de perruthénate, avec  
20  $0 < C \leq 0,1$ , par exemple d'environ  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ .

Le pH  $\geq 12$  permet d'obtenir les ruthénates et perruthénates, et d'éviter ou de limiter la formation du tétraoxyde de ruthénium du fait de la réaction de réduction de celui-ci par les ions hydroxydes présents en solution selon la réaction suivante :



Par ailleurs, dans le cas où de l'ozone est utilisé pour régénérer le perruthénate, la concentration en  $\text{OH}^-$  ne doit pas être trop élevée de manière à limiter la consommation d'ozone par les  $\text{OH}^-$ ,

réaction qui transforme l'ozone moléculaire dissout en espèces radicalaires inefficaces.

Ainsi, selon l'invention, la solution aqueuse basique a de préférence une concentration en ions  $\text{OH}^-$  allant de 0,01 à 6  $\text{mol.l}^{-1}$ , de préférence de 0,03 à 0,6  $\text{mol.l}^{-1}$ , par exemple de 0,5  $\text{mol.l}^{-1}$ .

La solution aqueuse peut être rendue basique par exemple par de l'hydroxyde de sodium.

Selon l'invention, la mise en contact peut être effectuée à une température allant de 5 à 50°C, par exemple à la température ambiante, par exemple à une température de 15 à 30°C. Une température supérieure diminue la solubilité de l'ozone et augmente la vitesse de consommation de l'ozone moléculaire par réaction avec les  $\text{OH}^-$ .

Dans le mode particulier de réalisation du procédé de la présente invention, lorsque de l'ozone est injecté dans la solution aqueuse de dissolution, il peut provoquer la volatilisation d'une partie du ruthénium. Ceci n'est pas pénalisant dans le procédé de la présente invention car l'ozone excédentaire, qui peut représenter environ 50% de l'ozone injecté, maintient le  $\text{RuO}_4$  formé sous forme gazeuse.

Selon la présente invention, les gaz tels que de l'ozone excédentaire et le  $\text{RuO}_4$  sortant de la solution aqueuse lors du procédé de dissolution, peuvent être récupérés par lavage au moyen d'une solution de lavage de ces gaz.

Selon l'invention, la solution de lavage des gaz peut être une solution aqueuse comprenant de 0,01 à 10  $\text{mol.l}^{-1}$  d'ions  $\text{OH}^-$ , par exemple de 0,5 à 2  $\text{mol.l}^{-1}$ ,

par exemple une solution de soude. La concentration de la soude peut être par exemple d'environ  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ . La soude joue le double rôle de destruction de l'ozone excédentaire par formation d'espèces radicalaires qui se décomposent instantanément en oxygène, et de récupération du ruthénium sous forme de mélange soluble ruthénate/perruthénate.

Le lavage des gaz peut être effectué à une température allant de 0 à  $100^{\circ}\text{C}$ , de préférence à la température ambiante, par exemple à une température de 15 à  $30^{\circ}\text{C}$ .

Le procédé de la présente invention consiste en somme en une décontamination par dissolution oxydante des différentes espèces ruthéniées présentes sur une surface, par exemple dans les circuits et appareils d'une usine de retraitement de combustibles nucléaires irradiés.

La présente invention se rapporte donc également à un procédé de décontamination d'une usine de retraitement de combustibles nucléaires irradiés mettant en œuvre le procédé de dissolution de la présente invention.

Outre les avantages précités, le coût du traitement de l'effluent de dissolution issu du procédé de la présente invention est réduit du fait de la régénération de l'agent d'oxydation.

De plus, les risques de corrosion des aciers austénitiques de certaines installations par l'ozone en milieu basique sont très réduits. En effet, le domaine de passivation des aciers austénitiques en milieu basique est très étendu, compris entre 0,200 et

1,400 V/ENH, ce qui limite les risques de corrosion quand il est nécessaire d'avoir un potentiel d'environ 0,6 V/ENH pour obtenir des ruthénates et perruthénates en milieu basique.

5 D'autres avantages apparaîtrons encore à la lecture de la description qui suit, des exemples illustratifs et non limitatifs suivants, et des figures annexées.

#### 10 **Brève description des dessins**

- La figure 1 est une représentation schématique des différentes réactions chimiques qui peuvent être mises en jeu dans le procédé de la présente invention,

15 - La figure 2 est une représentation schématique d'un dispositif de mise en œuvre du procédé de la présente invention, et

- La figure 3 est une représentation graphique de l'évolution de la concentration en espèces ruthéniées en fonction du temps dans une solution de perruthénate selon le procédé de la présente invention.

#### **Description détaillée de modes de réalisation**

25 Exemple 1 : Vitesse de dissolution d'un dépôt de ruthénium en fonction de la concentration en perruthénate d'une solution aqueuse de perruthénate selon le procédé de la présente invention.

30 Le tableau 1 ci-dessous illustre la dépendance de la vitesse de dissolution d'un dépôt de ruthénium par rapport à la teneur en ruthénates en présentant le



temps nécessaire à la dissolution d'un dépôt de 0,2 g de dioxyde de ruthénium hydraté par un débit d'ozone gazeux de  $4,2 \text{ g.h}^{-1}$  dans de la soude 0,5 molaire. Le volume du réacteur était de 3 litres. Chacune des  
5 réaction à été réalisée dans des conditions hydrodynamiques similaires et à  $20^\circ\text{C}$ .

Les réactions chimiques mises en jeu sont schématisées sur la figure 1. Sur cette figure : S = surface sur laquelle se trouve le dépôt de  
10 ruthénium et L = solution aqueuse basique.

**Tableau 1**  
**Evolution de la vitesse de décontamination en**  
**fonction de la teneur initiale en ruthénate**

Concentration en ruthénate/ $\text{mol.l}^{-1}$	Temps de réaction/min
0	12
$10^{-4}$	6
$10^{-3}$	2

15

Au cours de la réaction de dissolution des dépôts de ruthénium, le ruthénium oxydé se solubilise sous forme de ruthénate puis de perruthénate, la réaction est donc autocatalytique.

20

Exemple 2 : procédé de la présente invention en l'absence et en présence d'un agent de régénération gazeux

Le tableau 2 présente le potentiel à l'abandon  
25 d'une solution aqueuse de soude en présence ou en absence de barbotage de gaz : oxygène ou oxygène ozoné.

**Tableau 2**  
**Potentiel oxydant des solutions de soude en**  
**présence d'ozone**

Milieu	Potentiel (mV/ENH)
Soude 1 mol.l <sup>-1</sup>	60
Soude 1 mol.l <sup>-1</sup> + O <sub>2</sub>	110
Soude 1 mol.l <sup>-1</sup> + O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	220

5            Le tableau 2 illustre le fait que l'introduction d'ozone dans la solution augmente considérablement le pouvoir oxydant de celle-ci et rend possible les réactions d'oxydation des différentes espèces ruthéniées à solubiliser.

10

          Le tableau 3 montre l'évolution du potentiel oxydant d'une solution de soude en présence d'ozone selon la concentration en soude.

15

**Tableau 3**  
**Evolution du potentiel en fonction de la teneur**  
**en soude**

Teneur en soude (mol.l <sup>-1</sup> )	Potentiel (mV/ENH)
1	220
0,5	300
0,1	500

20            Le pouvoir oxydant de la solution augmente donc lorsqu'on diminue la concentration en soude.

          Le tableau 4 illustre l'effet de l'abaissement de la teneur en soude sur le temps nécessaire à la dissolution de 0,2 g de dioxyde de ruthénium hydraté avec un débit d'ozone gazeux de 4,2 g.h<sup>-1</sup> à température

ambiante ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ) pour des conditions hydrodynamiques similaires.

**Tableau 4**

**Evolution de la vitesse de réaction  
en fonction de la teneur en soude**

Teneur en soude ( $\text{mol.l}^{-1}$ )	Temps de réaction (min)
1	20
0,5	11
0,25	13

L'abaissement de la teneur en soude diminue donc le temps de dissolution du ruthénium hydraté jusqu'à un seuil pour une concentration voisine de 0,5 mole par litre de solution.

Exemple 3 : Effet de la température sur le procédé de la présente invention

Le tableau 5 illustre la diminution de la teneur en ozone moléculaire en solution en fonction de la température dans une solution  $[\text{NaOH}] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ .

**Tableau 5**

**Evolution du potentiel d'oxydation en fonction  
de la température**

Température/ $^{\circ}\text{C}$	Potentiel/mV
25	300
40	200

Le tableau 6 illustre l'indépendance de la vitesse de réaction par rapport à la température entre 20 et 40°C en présentant le temps nécessaire à la dissolution d'un dépôt de 0,2 g de dioxyde de ruthénium hydraté avec un débit d'ozone gazeux de 4,2 g.h<sup>-1</sup> dans de la soude 0,5 molaire et des conditions hydrodynamiques similaires.

10                      **Tableau 6**  
**Evolution de la vitesse de décontamination**  
**en fonction de la température**

Température/°C	Temps de réaction/min
20	11
40	12

15                      Exemple 4 : dispositif pour la mise en œuvre du procédé  
de la présente invention

Du fait de l'utilisation du procédé de la présente invention tel que décrit ci-dessus, de la présence d'air-lifts dans les cuves à décontaminer et d'une colonne de lavage des gaz équipant les circuits d'évents dans les usines de retraitement de combustibles irradiés, le dispositif est schématisé sur la figure 2 annexée.

Il comprend une cuve 3 munie d'un système d'injection de gaz 2, par exemple un air-lift. La cuve est contaminée par un dépôt 4 contenant du ruthénium.

La cuve est remplie avec une solution aqueuse rendue basique par de l'hydroxyde de sodium, à une concentration de 0,3 mol.l<sup>-1</sup> auquel on a ajouté du ruthénate de sodium, à une concentration de 100 mg/l<sup>-1</sup>.

La cuve est brassée par l'intermédiaire de l'air-lift en alimentant le circuit gaz 1 de l'air-lift 2 par un mélange gazeux contenant de l'ozone et au moins un gaz choisi parmi l'azote et l'oxygène.

5 Les zones réactionnelles impliquées dans la décontamination sont :

la zone A dans laquelle le dépôt recouvre la cuve, et dans laquelle se déroule principalement l'oxydation par les perruthénates formés dans l'air-lift 2, et

10 la zone B dans l'air-lift 2 où se déroule l'oxydation directe par l'ozone des particules solides entraînées par le brassage et l'oxydation des ruthénates en perruthénates.

Parallèlement, une fraction volatilisée de  
15 ruthénium est entraînée vers un circuit de traitement des gaz 5 équipé d'un contacteur gaz/liquide 7 constitué d'une colonne de lavage des gaz, dans laquelle une solution de lavage basique 6 d'hydroxyde de sodium, à une concentration de  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  est mise en  
20 contact avec la phase gazeuse avant le départ de celle-ci vers le circuit d'évent 8. La zone réactionnelle impliquée dans cette étape est la zone C correspondant à la colonne de lavage des gaz dans laquelle se déroule la destruction de l'ozone  
25 excédentaire et la solubilisation du  $\text{RuCO}_4$  par réduction par la soude sous forme de perruthénates.

Exemple 5 : Procédé de l'invention avec une solution aqueuse de perruthénate et de soude en l'absence d'agent de régénération

La figure 3 illustre l'évolution de la composition de la solution de décontamination durant la dissolution de 50 mg de ruthénium insoluble sous forme de dioxyde de ruthénium hydraté par mise en contact avec une solution aqueuse de soude  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  contenant des perruthénates en solution à raison de 75 mg/l de Ru sous forme de perruthénates à 25°C en l'absence d'agent de régénération des perruthénates.

Durant cette expérience, le volume de solution de décontamination qui était de 1 litre était constamment agité.

Sur cette figure, la référence 20 indique l'évolution de la concentration en Ru total dans la solution de décontamination ( $\text{mg.l}^{-1}$ ), la référence 22 indique l'évolution de la concentration en perruthénate dans la solution de décontamination ( $\text{mg.l}^{-1}$ ), et la référence 24 indique l'évolution de la concentration en ruthénate dans la solution de décontamination ( $\text{mg.l}^{-1}$ ), le tout en fonction du temps en heure.

Cette figure montre qu'au cours de la réaction, la concentration en perruthénate diminue du fait de l'absence d'agent de régénération, parallèlement la concentration en ruthénate augmente de même que la concentration en ruthénium en solution. Ces courbes illustrent également le fait que la réaction de dissolution du dépôt de ruthénium par le perruthénate est très rapide et au bout de deux heures la quasi-totalité du dépôt est solubilisé.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de dissolution de dépôts de ruthénium  
présents sur une surface comprenant une mise en contact  
5 de ladite surface avec une solution aqueuse de  
perruthénate, ladite solution aqueuse ayant un pH  
supérieur ou égal à 12.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel  
10 ladite solution aqueuse a une concentration  $C$  en  $\text{mol.l}^{-1}$   
de perruthénate, avec  $0 < C \leq 0,1$ .

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel  
ladite solution aqueuse a une concentration  $C$  de  
15 perruthénate de  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ .

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans  
laquelle la solution aqueuse a une concentration en  
ions  $\text{OH}^-$  allant de 0,01 à 6  $\text{mol.l}^{-1}$ .  
20

5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans  
laquelle la solution aqueuse a une concentration en  
ions  $\text{OH}^-$  de 0,03 à 0,6  $\text{mol.l}^{-1}$ .

25 6. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans  
lequel la mise en contact est effectuée à une  
température allant de 5 à 50°C.

7. Procédé selon la revendication 1, dans lequel  
30 le perruthénate régénéré in situ par injection, dans la

solution aqueuse en contact avec ladite surface, d'un agent de régénération gazeux.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel  
5 l'agent de régénération est un mélange d'air et d'ozone, d'azote et d'ozone ou d'oxygène et d'ozone.

9. Procédé selon la revendication 7, dans lequel  
10 l'agent de régénération est injecté au moyen d'un air-lift ou de rampes de bullage.

10. Procédé selon la revendication 7, dans lequel des gaz tels que de l'ozone excédentaire et du  $\text{RuO}_4$  sortant de la solution aqueuse lors du procédé de  
15 dissolution, ils sont récupérés et soumis à un traitement de lavage au moyen d'une solution de lavage de ces gaz.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel  
20 la solution de lavage des gaz est une solution aqueuse comprenant de 0,01 à 10  $\text{mol.l}^{-1}$  d'ions  $\text{OH}^-$ .

12. Procédé de décontamination de circuits d'une usine de retraitement de combustibles nucléaires, ledit  
25 procédé comprenant la mise en œuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 précédentes.



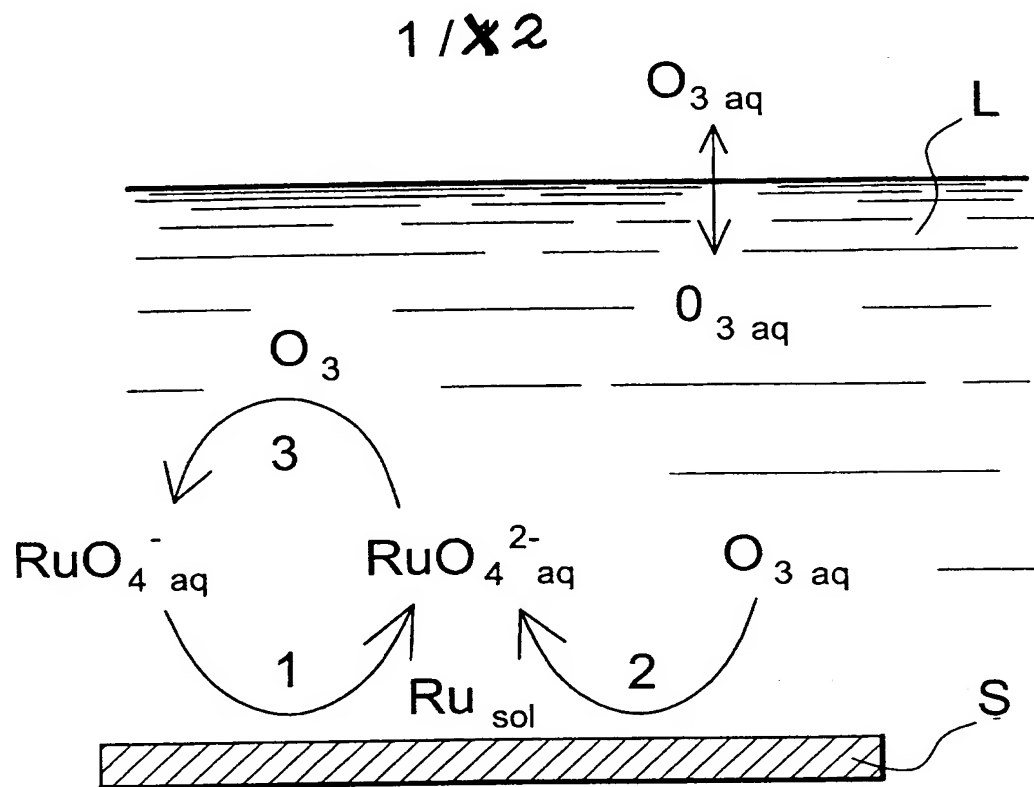


FIG. 1

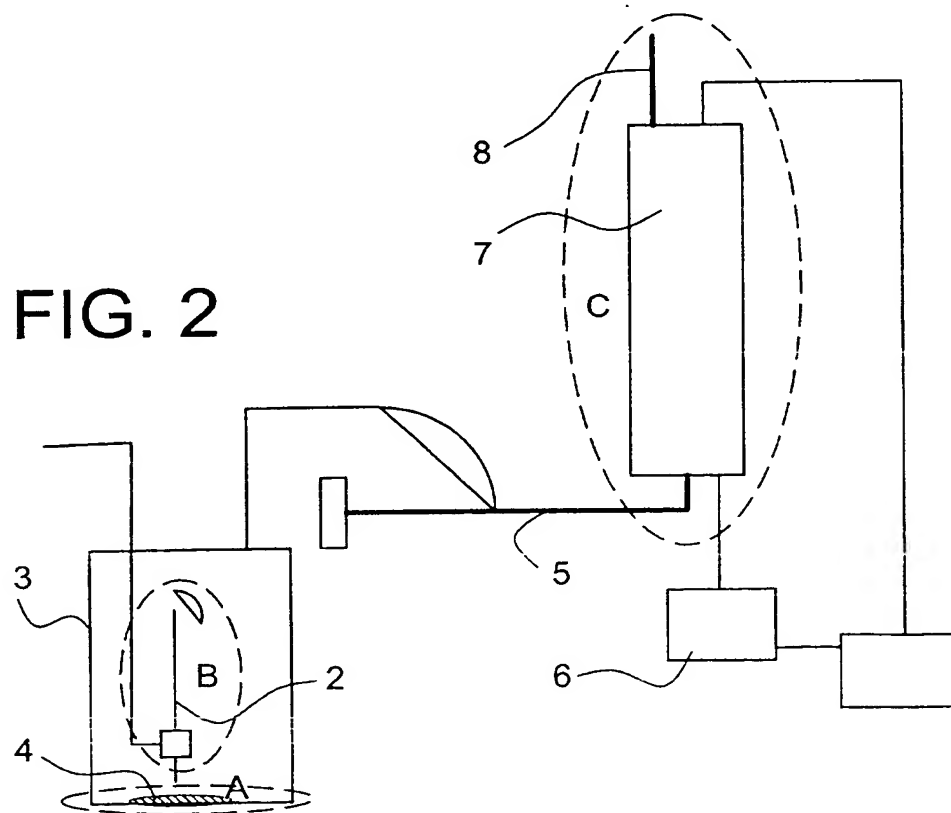


FIG. 2

1 / 2

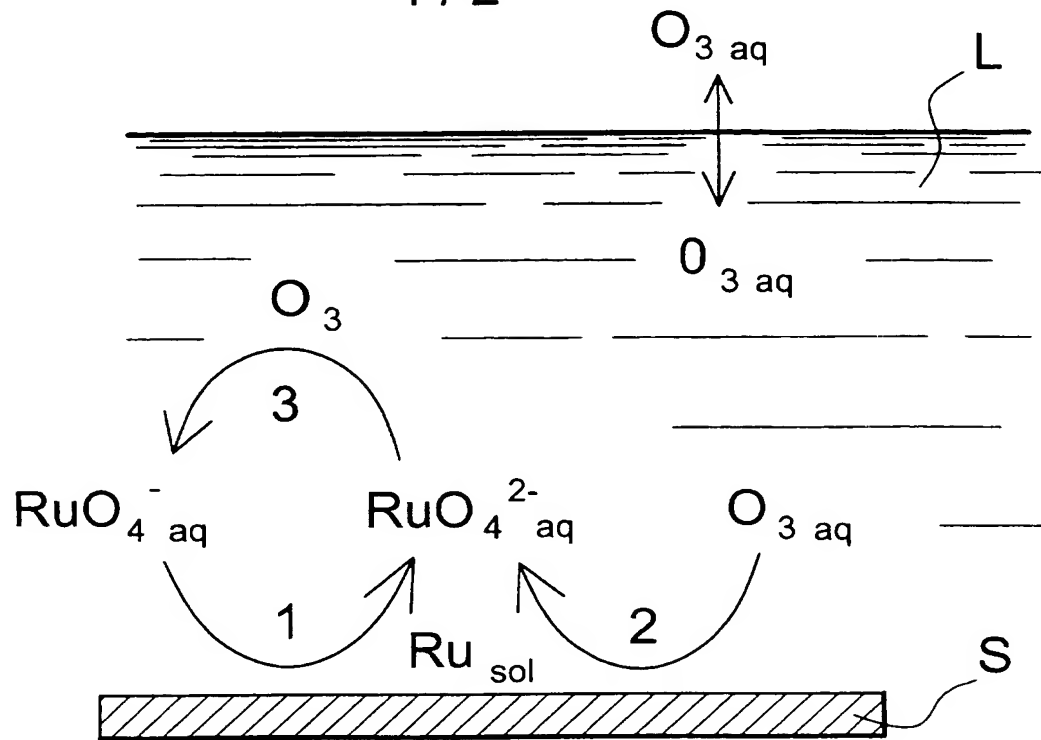
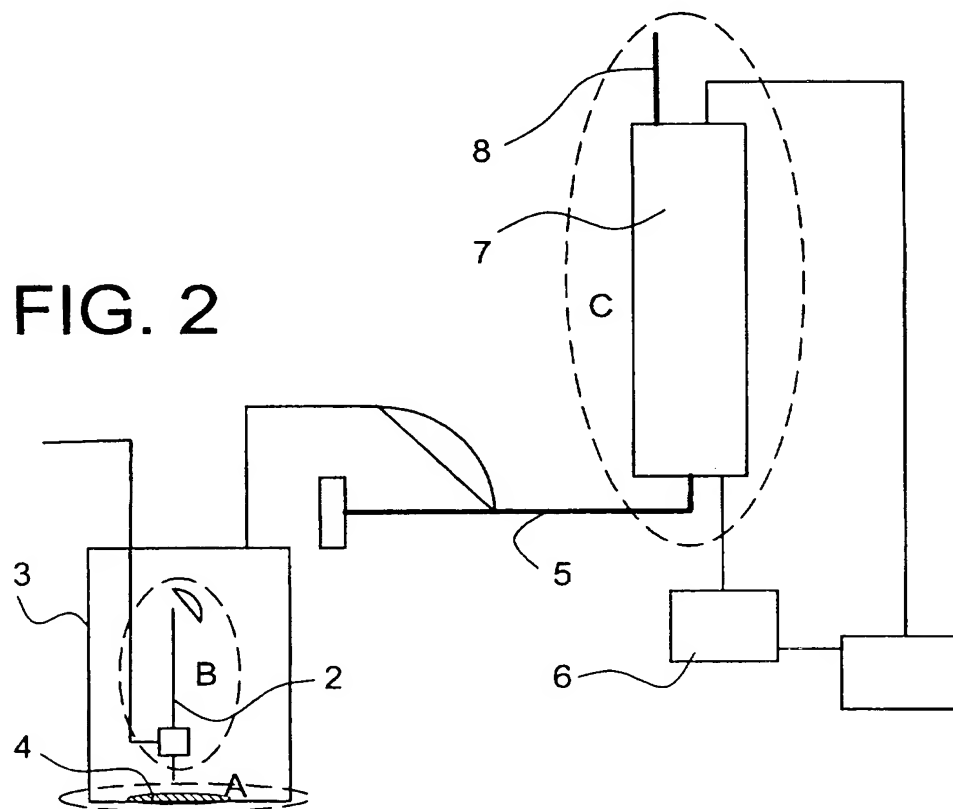


FIG. 1

FIG. 2



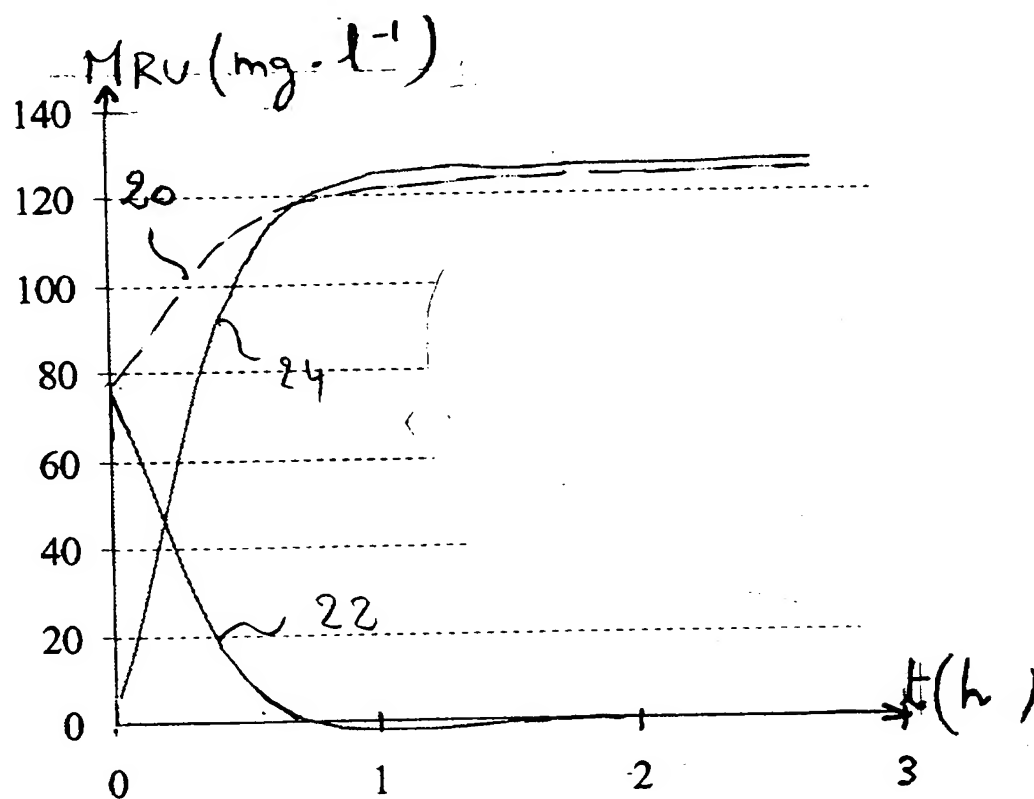


FIG. 3

2 / 2

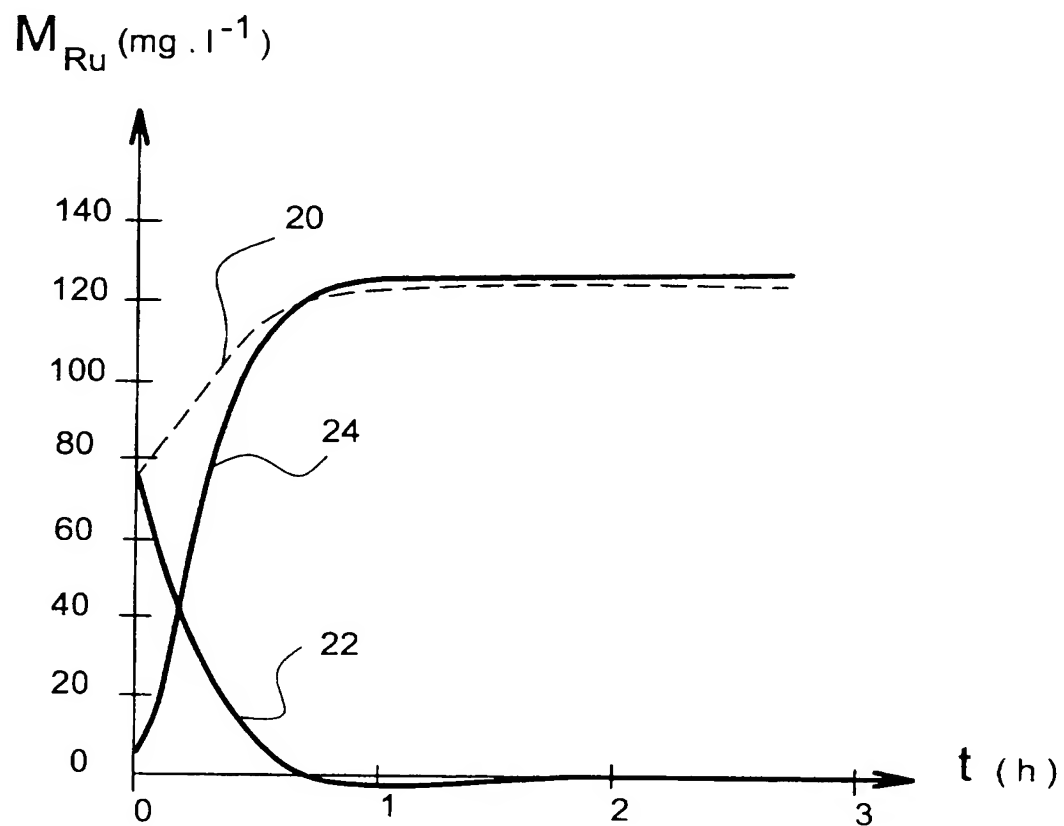


FIG. 3

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

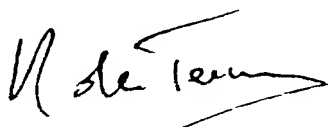
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		B 13689.3/EE FD 330	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		04 01 704	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE DISSOLUTION ET DE DECONTAMINATION			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31/33 rue de la Fédération 75752 PARIS			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		FULCONIS	
<b>Prénoms</b>		Jean-Michel	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	15, route de Nîmes	
	<b>Code postal et ville</b>	30150	ROQUEMAURE
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>		DELAGRANGE	
<b>Prénoms</b>		Jacques	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	Chemin de la Verdoise	
	<b>Code postal et ville</b>	30130	SAINT PAULET DE CAISSON
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>		DALARD	
<b>Prénoms</b>		Francis	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	3,allée Pré Blanc	
	<b>Code postal et ville</b>	38240	MEYLAN
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) PARIS LE 08 FEVRIER 2001  M. DES TERMES 422-5 S/002			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

